

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-7847

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月13日

B 01 J 35/04
37/02
F 01 N 3/28

1 0 1

7158-4G
7158-4G
7910-3G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 排気ガス浄化用モノリス触媒の製造方法

⑯ 特 願 昭61-151811

⑰ 出 願 昭61(1986)6月30日

| | | | |
|---------|-----------------|-------------------|-------------|
| ⑱ 発 明 者 | 鹿 目 義 弘 | 愛知県豊田市トヨタ町1番地 | トヨタ自動車株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 祖 父 江 和 昭 | 愛知県豊田市トヨタ町1番地 | トヨタ自動車株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 南 充 | 愛知県豊田市トヨタ町1番地 | トヨタ自動車株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 辻 正 人 | 静岡県掛川市清崎64 | |
| ⑱ 発 明 者 | 東 武 則 | 静岡県小笠郡大東町千浜6353の3 | |
| ⑲ 出 願 人 | トヨタ自動車株式会社 | 愛知県豊田市トヨタ町1番地 | |
| ⑲ 出 願 人 | キヤタラー工業株式会 社 | 静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 | |
| ⑳ 代 理 人 | 弁理士 田 淵 経 雄 | 外1名 | |

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

排気ガス浄化用モノリス触媒の製造方法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) モノリス担体の外周部セルが目詰めされるモノリス触媒の製造方法であって、外周部のセル端部を目詰めし、モノリス担体に触媒担持層を形成し、外周目詰め部に酸を合浸し、その後触媒担持層に触媒成分を担持することを特徴とする排気ガス浄化用モノリス触媒の製造方法。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

(産業上の利用分野)

本発明はモノリス担体の外周部セルが目詰めされる自動用の排気ガス浄化用モノリス触媒の製造方法に関し、とくに目詰めされた外周部セルに担持される触媒成分量を確実に減少させる方法に関する。

(従来の技術)

モノリス触媒をコンバータ 器に保持する方法

ものがある。このようなコンバータではリテーナに接する触媒のセルに流れ込む排ガスは非常に少なく、触媒全体に均一に触媒成分を担持していたのでは無駄になると言える。そこでこのリテーナと接する部分のセル内には触媒を担持しないという技術がいくつか提案されている(特開昭51-87482号公報、実開昭57-44921号公報、特開昭58-112054号公報、特開昭58-98614号公報)。

しかし、外周のセルに全く貴金属などの触媒成分を担持しなかった場合、この部分のセルに流れ込む排ガスは非常に少ないとは言うものの少しでも入った場合そのガスは全く浄化されずそのまま排出されるので、全体としてのエミッションに悪影響を及ぼす。このため、触媒成分を担持しないセルの気密性を上げる必要がある。この点については実開昭60-110620号公報で提案されているように外周部の貴金属等の触媒成分を担持しないセルを耐熱性セラミックスにより目詰めする方法は有効であり、これらの方法はいくつか提案されている。たとえば、実公昭51-50831号公報、特開昭

56-129042 号公報に開示の方法がそれに該当する。

〔発明が解決しようとする問題点〕

これらの方法は、従来の目詰めなし触媒の製造方法にくらべるとかなり無駄な貴金属担持は避けられるが、目詰めによってあるいは外周面にマスキングを施して、目詰めセルに貴金属を担持しないという方法では根本的な解決方法とは言えない。また、目詰め材であるセラミック材料自体が触媒成分を担持するので、目詰めだけに頼ることには、触媒成分担持量減少には限度がある。

本発明は、モノリス担体の外周部セルが目詰めされるモノリス触媒の製造方法であって、目詰めによって外周部セルへの触媒成分担持量を減少させるだけでなく、目詰め材自体を含むモノリス担体外周部への触媒成分担持量を確実に減少させ得る方法を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

上記目的を達成するための本発明に係る排気ガス浄化用モノリス触媒の製造方法は、モノリス担体の外周部セルが目詰めされるモノリス触媒の製

造方法であって、外周部のセル端部を目詰めし、モノリス担体に触媒担持層を形成し、外周目詰め部に酸を含浸し、その後触媒担持層に触媒成分を担持する方法から成る。酸はPHが3かそれ以上強い酸であることが望ましい。ただし、目詰め、ウォッシュコーティング、目詰め酸処理の各工程の前後は問わない。

〔作用〕

モノリス担体外周部に酸処理を施すことにより、触媒成分担持時に、酸が含浸された外周部に担持される触媒成分量が減り、同量の触媒成分をモノリス担体に担持させた場合のモノリス触媒の排気ガス浄化特性が向上する。これは目詰め作用と酸処理作用とが相対的に作用し、目詰めによって外周部セル内に触媒成分が担持されないことと外周面が酸処理によって触媒成分を担持しにくくなることのみでなく、目詰め自体も酸処理によって触媒成分を担持しにくくなることによるものと考えられる。

〔実施例〕

以下に本発明に係る排気ガス浄化用モノリス触媒の製造方法の望ましい実施例を、図面を参照して説明する。

第3図および第4図は、コージェライト質から成る円柱状または楕円柱状のモノリス担体基材1を示しており、該モノリス担体基材1にはその上流側端面2（触媒コンバータとして組み立てられたときの排気ガス流れからみての上流側）と下流側端面3とにわたって軸方向に延びる、互いの間の流通が遮断された多数のセル4が形成されている。セル4のうち、第5図のように触媒コンバータとして組み立てられたときにリテーナ5によって覆われる外周部セル4aには、セル端部に該外周部セル4aを目詰めするセラミック材料6（酸含浸のものであってもよい）が充填、乾燥、焼成され、その後内周側セル4bにはアルミナスラリーのウォッシュコーティング、乾燥、焼成による触媒担持層7が形成され、セラミック材料6が酸含浸のものでない場合は外周目詰め部に酸含浸処理を施し、その後触媒担持層7には触媒成分とし

ての、Pt、Rh、Pd等の貴金属が担持、焼成され、モノリス触媒8が形成される。かくして得られたモノリス触媒8は、第5図に示すように、コンバータ容器9中に、ワイヤネット10を介してある程度のクッションをもたせて径方向に固定され、シール材11を介して排気ガスのバイパスを防止し、リテーナ5によって軸方向に固定される。

上記製法において、本発明では、触媒担持層形成後に第1図または第2図に示すように酸溶液中に外周目詰め部を浸漬するかまたは目詰め用セラミック材料に酸を含浸させて目詰めするかして触媒成分の触媒担持層への担持前に、モノリス担体の外周目詰め部に、酸含浸処理が施される。酸溶液はPHが3かそれ以上強い酸性を有することが望ましい。酸には、塩酸、硝酸、硫酸等の強酸を含む溶液が用いられる。

本発明の作用、効果を確認するために、本発明の外周目詰め+酸処理品を2例と、比較例としての外周目詰め品、外周を目詰めしない従来品とにおいて、触媒成分担持量の軽減確認試験を行なっ

た。

実施例 1

コージェライト質から成る直径 100mm、長さ100mm、体積 785ml、外周目詰め巾 3mm の目詰めモノリス担体に、以下のような組成のアルミナスラリーによりウォッシュコーティングを施した。

イ. アルミナ粉末: 1000g

ロ. アルミナ含有量が10wt%のアルミナゾル 700g

ハ. 40wt%の硝酸アルミニウム水溶液 150g

ニ. イオン交換水 450ml

上記のアルミナコーティングを施し乾燥した担体を準備した。

つぎに、あらかじめ用意しておいた塩酸2N(規定)の水溶液に第1図に示すように、担体1の一方の端部だけ酸溶液13に10分間浸漬した。浸漬代はPt、P等の被劣化が最も多い上流側端面から30mm~50mmまでとした。浸漬後担体1を酸溶液13から出して乾燥した。

その後ジアンミン白金水溶液、塩化ロジウム水

溶液に担体1の外周面をマスキングして浸漬し、各々Pt、Rhを担持し、担持量Pt 1.0g/個、Rh 0.1g/個のモノリス触媒Aを得た。

実施例 2

実施例1と同様にして得た目詰めモノリス担体1に、アルミナコーティングを施し、乾燥した担体1を準備した。

つぎに、第2図に示すように、あらかじめ用意しておいた塩酸2Nの水溶液14に、第2図に示すような多孔板15上にモノリス担体1を横にして転動させて、外周巾3mmの部分に浸漬させ(転動によって楕円柱状であっても一定の外周巾を浸漬できる)、目詰め部に酸を含浸させ、乾燥させた。

その後ジアンミン白金水溶液、塩化ロジウム水溶液に担体1外周面をマスキングして浸漬し、各々Pt、Rhを担持し、担持量Pt 1.0g/個、Rh 0.1g/個のモノリス触媒Bを得た。

比較例 1

実施例1と同様のコージェライト質から成るモノリス担体基材に、目詰りを施さずに、モノリス

担体全体に実施例1と同様の組成のアルミナスラリーによりコーティングを施し、この目詰めなしモノリス担体全体をジニトロジアンミン白金水溶液、塩化ロジウム溶液に担体外周面をマスキングして浸漬し、各々Pt、Rhを担持し、担持量Pt 1.0g/個、Rh 0.1g/個のモノリス触媒Cを得た。

比較例 2

実施例1と同様のコージェライト質から成るモノリス担体基材に、外周巾3mmで目詰りを施し、目詰め巾を除いてモノリス担体全体に実施例1と同様の組成のアルミナスラリーによりコーティングを施し、この目詰めモノリス担体全体をジニトロジアンミン白金水溶液、塩化ロジウム溶液に担体外周面をマスキングして浸漬し、各々Pt、Rhを担持し、担持量Pt 1.0g/個、Rh 0.1g/個のモノリス触媒Dを得た。

性能試験

上記のような本発明の方法で得たモノリス触媒A、Bと比較例としてのモノリス触媒C、Dとを、以下の条件で耐久試験し、実験での耐久試験前後

の浄化特性を調べた。

耐久条件:

イ. エンジン: 2000cc DOHCエンジン

ロ. エンジン回転数: 3300rpm × - 350mmHg

ハ. 触媒入ガス温度: 800℃ ± 5℃

ニ. 耐久時間: 200hr

評価条件(浄化特性)

イ. エンジン: 2000cc DOHCエンジン

ロ. エンジン回転数: 2000rpm × - 350mmHg

ハ. 触媒入ガス温度: 250℃ ~ 450℃

浄化特性の結果は表1に示す通りである。

表1 各触媒耐久前後の浄化特性 (入ガス温度 350℃)

(単位%)

| | 耐久前 | | | 耐久後 | | |
|---------------|-----|----|-----|-----|----|-----|
| | HC | CO | NOx | HC | CO | NOx |
| 触媒A (実施例1) | 98 | 95 | 98 | 93 | 94 | 96 |
| 触媒B (実施例2) | 98 | 97 | 99 | 91 | 91 | 92 |
| 触媒C (比較例1) | 90 | 91 | 94 | 78 | 79 | 81 |
| 触媒D (比較例2) | 94 | 94 | 96 | 80 | 81 | 83 |

初期特性は表1のように従来品Cより目詰め品D、目詰め品Dより本発明の目詰め+酸処理品A、Bの方が、活性が高くなっていることがわかる。これは貴金属担量が同じであることから目詰めあるいは酸処理することにより、ほとんど浄化に寄与していない外周部の貴金属が有効に使われているためである。つまり、中心部分の貴金属担持密度がC<D<A≦Bとなっている。

また、耐久後の浄化特性においても初期と同様

貴金属の担持密度が高い触媒AおよびBの性能が良くなっている。さらに触媒Aは被毒劣化の大きい上流部には貴金属を担持していないため全体としての劣化が小さく高性能を示している。

つぎに参考として担持密度を同じにした場合の触媒A～Dの貴金属低減率をCを100として試算すると、表2のようになる。

表2 貴金属の低減率

| | 低減率 (%) |
|-----|---------|
| 触媒A | 10 |
| 触媒B | 10 |
| 触媒D | 5 |

(発明の効果)

以上からわかるように、本発明に係る排気ガス浄化用モノリス触媒の製造方法によるときは、触媒担持層形成後、触媒成分担持前に、モノリス担体の外周目詰め部に酸を含浸させるようにしたので、触媒成分を担持させても無駄な外周目詰め部への触媒成分担持を効果的に阻止することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例1に係る方法によりモノリス担体の外周目詰め部に酸を含浸させている状態の正面図、

第2図は本発明の実施例2に係る方法によりモノリス担体の外周目詰め部に酸を含浸させている状態の側面図、

第3図は第1図または第2図において用いるモノリス担体の断面図、

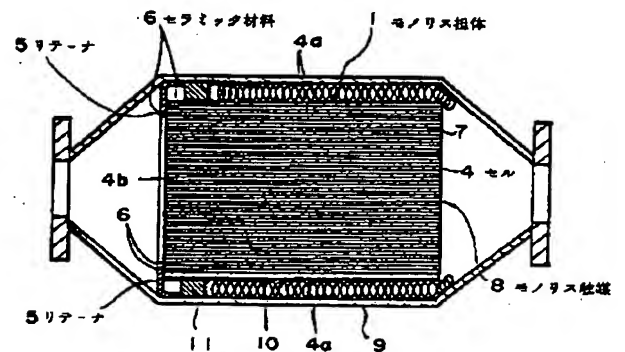
第4図は第3図のモノリス担体の平面図、

第5図は第1図または第2図の方法で作製したモノリス触媒を組みつけた触媒コンバータの断面図、

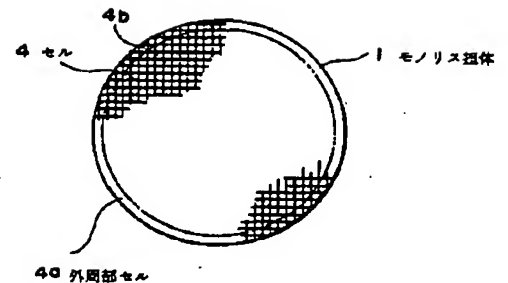
である。

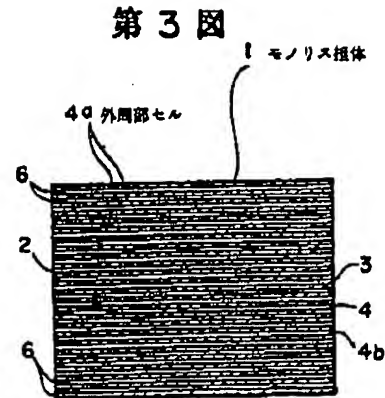
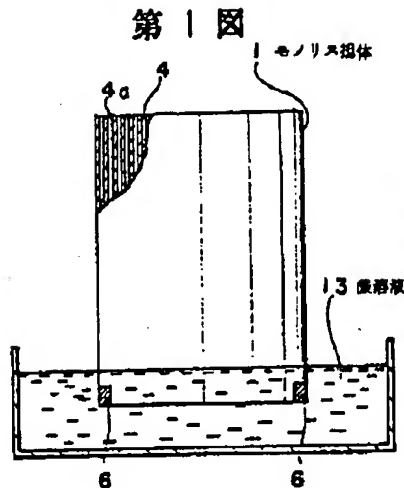
- 1 ……モノリス担体
- 4a ……外周部セル
- 5 ……リテーナ
- 6 ……セラミック材料
- 13、14 ……酸溶液

第5図

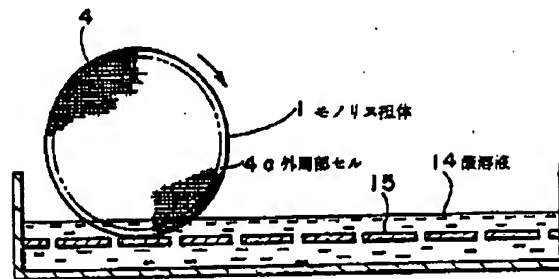


第4図





第2図



手続補正書

昭和61年 7月31日

(別紙)

特許庁長官 閣下

1. 事件の表示 昭和61年特許願第151811号
2. 発明の名称 排気ガス浄化用モノリス触媒の製造方法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住所 愛知県豊田市トヨタ町1番地
名称 (320)トヨタ自動車株式会社
代表者 松本 清
(他1名)

4. 代理人 (〒107)
住所 東京都港区赤坂1丁目7番5号 昭和ビル
(電話583-0408)
氏名 (8309) 田淵 経雄
(他1名)

5. 補正命令の日付 「自発」

6. 補正の対象
明細書の発明の詳細な説明の欄7. 補正の内容
明細書第11頁の表1を別紙の通りに補正する

表 1 各触媒耐久前後の浄化特性 (入ガス温度350℃)

(単位 %)

| | 耐 久 前 | | | 耐 久 後 | | |
|---------|-------|----|-----|-------|----|-----|
| | HC | CO | NOx | HC | CO | NOx |
| 触 媒 A | | | | | | |
| (実施例 1) | 98 | 96 | 98 | 91 | 92 | 92 |
| 触 媒 B | | | | | | |
| (実施例 2) | 98 | 97 | 99 | 91 | 91 | 92 |
| 触 媒 C | | | | | | |
| (比較例 1) | 90 | 91 | 94 | 78 | 79 | 81 |
| 触 媒 D | | | | | | |
| (比較例 2) | 94 | 94 | 96 | 80 | 81 | 83 |

